

Title	Vapor Phase Absorption Spectra and Photoionization of Polycyclic Aromatic Compounds in Vacuum Ultraviolet Region( Abstract_要旨 )
Author(s)	Kitagawa, Taiji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1967-01-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/212086">http://hdl.handle.net/2433/212086</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

【 23 】

氏 名	北 川 泰 司
	きた がわ たい じ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 112 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	<b>Vapor Phase Absorption Spectra and Photoionization of Polycyclic Aromatic Compounds in Vacuum Ultraviolet Region</b> (真空紫外領域における多環芳香族化合物の気相の吸収スペクトルと光イオン化)
	(主 査)
論 文 調 査 委 員	教 授 小寺熊三郎 教 授 山本常信 教 授 辻川郁二

論 文 内 容 の 要 旨

波長が約 2000 Å 以下の真空紫外領域における多環芳香族化合物の気体分子の吸収スペクトルと光イオン化の研究は、これら分子の高い励起状態やイオン化状態についての知見を得るために必要であるが、実験に種々の困難がともなうため今迄ほとんど行なわれていない。申請者はこの点に着目してナフタレン、アズレン、アンストラセン、フェナンスレン、フェナチアジンおよびパラ・ターフェニルについて近紫外部から 1550 Å 辺までの光の気相における吸収スペクトルと、約 1100 Å までの光によるイオン化を研究した。

吸収スペクトルに関しては、エネルギーの高い  $\pi$  電子遷移、特に  $\pi$  電子の Rydberg 遷移に着目し、それらの振動子強度を求め、系列を定め、その系列極限から分子の断熱イオン化ポテンシャル  $IP_A$  の分光値を決定した。また、電子遷移にともなう振動構造から分子の高い励起状態やイオン化状態についての知見を得ている。

光イオン化に関しては、分光した光によるイオン電流の電圧特性、イオン化効率曲線、イオン化断面積のエネルギー依存性等を測定し、 $IP_A$ 、第 2 イオン化ポテンシャルを求め、イオンの励起状態、前期解離および前期イオン化すなわち super excited state からの無輻射遷移によるイオン化について論じている。

アズレンに関しては電子遷移にともなう振動構造を調べ、2600 Å 辺の吸収極大を与える  $\pi$ - $\pi^*$  許容遷移の高エネルギー側の振動は、赤外スペクトルとの比較から、炭素骨格の C-C-C bending 振動、C-C stretching 振動、C-H deformation 振動とその組み合わせで説明し、 $\pi$  電子の励起であるから、C-H stretching は影響を与えないことを示している。

ナフタレンについては 2100 Å に吸収極大を持ち、高エネルギー側にいくつかの振動構造を持つことを見出している。Rydberg 遷移のピークは 1900 Å~1600 Å に見出され、これを 3 つの系列としてその極限から  $IP_A$  として 8.13<sub>4</sub>eV を得ている。この値は Watanabe および申請者が測定した光イオン化から

の値 8.12 eV と非常によく一致している。

アンスラセンの吸収は 2000 Å~1900 Å に Rydberg 遷移による鋭いピークが現われるが、Lyons らはこれを2つの系列と考え、これよりイオン化ポテンシャルとして光イオン化による  $IP_A$  より 0.6 eV も低い値を得たが、申請者は吸収スペクトルと光イオン化の両方から検討した結果これを3つの系列とし、その極限より 7.41<sub>0</sub> eV を得、光イオン化による値とよく一致することを確認している。Rydberg 遷移にともなう振動構造は急激に減っているが、これは分子が大きいいため準位の重なりが多く diffuse なスペクトルになるためと考えられる。また、光イオン化の結果からイオンの振動励起状態が 7.5~8.5 eV にかけてあり、9 eV 近くで前期イオン化が起こっており、第2イオン化ポテンシャルが 9.25 eV 近くにあることを認めている。

フェナンスレン、フェナチアジンについても同様の測定を行ない  $\pi$ - $\pi^*$  遷移とその振動構造、Rydberg 遷移とその振動構造、 $IP_A$  イオン化効率、イオンの振動構造、前期解離またはイオン化、第2イオン化ポテンシャル等についても知見を得ている。

なお、Rydberg 系列の解析には従来 Paschen の表が用いられているが、イオン化ポテンシャルがわかっていないと量子数  $n$  や量子欠陥  $d$  を求めて系列を決定することが非常に難しい。そこで申請者は3つのピークの組み合わせによりイオン化ポテンシャルがわからなくても  $n, d$  を比較的容易に得られるような表をつくり系列の決定に用いている。

参考論文1ではアズレンの吸収スペクトルの解析から2つの Rydberg 系列を見出し、 $IP_A$  として 7.41<sub>2</sub> eV を得ている。

参考論文2ではアズレンの光イオン化から  $IP_A$  として 7.41 eV を得、分光値と極めてよく一致することを確認している。さらに、この値を電子衝撃によって得られている 7.7<sub>2</sub> eV と比較すると、電子衝撃による値は垂直遷移の  $IP_V$  であり、従ってその差 0.3 eV は、イオン化効率曲線を検討した結果、イオンの振動励起エネルギーであることを示した。

これら2編の論文はいずれも主論文の前提となったものである。

## 論文審査の結果の要旨

申請者はナフタレン、アズレン、アンスラセン、フェナンスレン、フェナチアジン、パラ・ターフェニルの近紫外部から真空紫外領域における気相の吸収スペクトルと光イオン化の研究を行なっている。

吸収スペクトルについては、エネルギーの高い  $\pi$  電子遷移、特に  $\pi$  電子の Rydberg 遷移に着目し、それらの振動子強度を求め、系列を定め、その極限から分子の断熱イオン化ポテンシャル  $IP_A$  を決定するとともに、電子遷移にともなう振動構造から分子の高い励起状態についての種々の知見を得ている。分子の Rydberg 遷移より  $IP_A$  を求めることは分子によってはスペクトルが diffuse になって困難なため、光イオン化の測定によってこれを補うとともに、第2イオン化ポテンシャルを求め、イオンの励起状態、前期解離、前期イオン化についても多くの新しい情報を得ている。

アズレンでは 2600 Å 辺に極大吸収を持つ  $\pi$ - $\pi^*$  許容遷移の高エネルギー側の振動を、赤外吸収スペクトルと比較して、炭素骨格の C-C-C bending 振動、C-C stretching 振動、C-H deformation 振動と

その組み合わせとして説明している。これは $\pi$ 電子の遷移であるから C-H stretching は影響を与えない。また、 $n=4$  の強い Rydberg 遷移にともなう振動には C-H deformation 振動がヴィブロニックにともなっている。Rydberg 状態での振動構造はイオン状態を理解する上に非常に重要であり、低い電子状態にともなうものと異なることを示している。このことはアズレンのイオン化ポテンシャルの理論的計算で、 $\sigma$  と  $\pi$  の deformation を考慮したものや、ionized state reminimization の方法が本論文の値とよく一致する理由であり、この理論が励起状態やイオン化状態の $\pi$ 電子軌道関数を求めるのに有効であることを示している。従って、簡単な脂肪族化合物でその有効性が認められる Koopman's theorem が芳香族化合物ではもはや成立しないことが理解できる。

さらに最初にあげた他の化合物についても同様の測定により、 $\pi$ - $\pi^*$  遷移とその振動構造、Rydberg 遷移とその振動構造、 $IP_A$  イオン化効率、イオンの振動構造、前期解離、前期イオン化、第2イオン化ポテンシャル等についての知見を得ている。

参考論文2編はアズレンの吸収スペクトルおよび光イオン化によってイオン化ポテンシャルを求めたものであって主論文の先駆をなすものでいずれも価値があるものである。

この分野の研究は光化学、イオン分子反応などについての基礎的諸量を与えるばかりでなく、これら分子が固体になったときの分子性結晶の光電効果の解明にも必要であるが、実験上の種々の困難のためあまり行なわれていない。特に申請者の扱った多環芳香族化合物の気体分子については殆んど行なわれていない。この論文はこの分野において重要な貢献をなすとともに今後の発展の基礎となるものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。